

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-261820  
(P2003-261820A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 175/16		C 0 9 D 175/16	4 J 0 2 7
C 0 8 F 299/06		C 0 8 F 299/06	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 3 8
18/67		18/67	
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-372815 (P2002-372815)	(71) 出願人	501073862 デグサ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ ニクゼンブラッツ 1
(22) 出願日	平成14年12月24日 (2002. 12. 24)	(72) 発明者	アンドレアス ヴェニン ドイツ連邦共和国 ノットウルン アルタ ー シュボルトブラッツ 13 アー
(31) 優先権主張番号	1 0 1 6 3 8 2 7. 2	(72) 発明者	ギーゼルヘア フランツマン ドイツ連邦共和国 ヴィッテン マルカー ベンハーエ 22
(32) 優先日	平成13年12月22日 (2001. 12. 22)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性粉末組成物、その使用、その製法、および被覆の製法

(57) 【要約】

【課題】 35℃で貯蔵安定性であり、かつさらに塗膜を硬化した後に、固いと同時に柔軟であり、かつ耐候性の被覆を生じる放射線硬化性粉末塗料組成物の提供。

【解決手段】 I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、  
B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のT<sub>g</sub>は、少なくとも35℃である）および  
II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物、但し、粉末塗料組成物中のUV-開始剤は除く。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、  
B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のTgは、少なくとも35℃である）および  
II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物、但し、粉末塗料組成物中のUV-開始剤は除く。

【請求項2】 非晶質ウレタンアクリレートAを、以下：

A1) Tg35～80℃を有するヒドロキシル基含有の非晶質ポリエステル少なくとも1種、

A2) ポリイソシアネート少なくとも1種、

A3) 少なくとも1個のアルコール基および少なくとも1個の重合可能なアクリレート基を有する化合物少なくとも1種の成分の反応により構成する、請求項1に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項3】 ポリエステルA1は、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸から選択されるモノマージカルボン酸少なくとも1種と、モノエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジシドール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンから選択されるモノマーポリオール少なくとも1種とから構成されている、請求項2に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項4】 ポリイソシアネートA2として、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートまたは2, 2, 6-トリメチル-1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネートを単独または混合物の形で、またはこれらのジイソシアネートの二次生成物、例えばイソシアヌレート、アロファネートまたはビウレットを使用する、請求項2または3に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項5】 成分A3としてヒドロキシエチルアクリレートを使用する、請求項2から4までのいずれか1項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項6】 結晶性ウレタンアクリレートBを、以下：

B1) ヒドロキシル基含有の結晶性ポリエステル少なくとも1種、

B2) ポリイソシアネート少なくとも1種、

B3) 少なくとも1個のアルコール基および少なくとも1個の重合可能なアクリレート基を有する化合物少なくとも1種の成分の反応により構成する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成

物。

【請求項7】 ポリエステルB1は、ドデカン二酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸から選択されるモノマージカルボン酸少なくとも1種と、モノエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選択されるモノマーポリオール少なくとも1種とから構成されている、請求項6に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項8】 ポリイソシアネートB2として、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートまたは2, 2, 6-トリメチル-1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネートを単独または混合物の形で、またはこれらのジイソシアネートの二次生成物、例えばイソシアヌレート、アロファネートまたはビウレットを使用する、請求項6または7に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項9】 成分B3としてヒドロキシエチルアクリレートを使用する、請求項6から8までのいずれか1項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項10】 助剤および添加剤として、レベリング剤、光安定剤、脱気剤、顔料、充填剤、カップリング剤または他のアクリレート含有および/またはメタクリレート含有化合物を含有している、請求項1から9までのいずれか1項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物。

【請求項11】 I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、  
B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のTgは、少なくとも35℃である）および  
II. 助剤および添加剤を含有する組成物（但し、UV-開始剤を除く）の、放射線硬化性粉末塗料組成物を製造するための使用。

【請求項12】 非晶質ウレタンアクリレートAを、以下：

A1) Tg35～80℃を有するヒドロキシル基含有の非晶質ポリエステル少なくとも1種、

A2) ポリイソシアネート少なくとも1種、

A3) 少なくとも1個のアルコール基および少なくとも1個の重合可能なアクリレート基を有する化合物少なくとも1種の成分の反応により構成する、請求項11に記載の使用。

【請求項13】 ポリエステルA1は、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸から選択されるモノマージカルボン酸少なくとも1種と、モノエチレングリコー

ル、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジシドール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンから選択されるモノマーポリオール少なくとも 1 種とから構成されている、請求項 12 に記載の使用。

【請求項 14】 ポリイソシアネート A2 として、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートまたは 2, 2, 6-トリメチル-1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサ

ン、ノルボルナンジイソシアネートを単独でまたは混合物の形で、またはこれらのジイソシアネートの二次生成物、例えばイソシアヌレート、アロファネートまたはピウレットを使用する、請求項 12 または 13 に記載の使用。

【請求項 15】 成分 A3 としてヒドロキシエチルアクリレートを使用する、請求項 12 から 14 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 16】 結晶性ウレタンアクリレート B を、以下：

B1) ヒドロキシル基含有の結晶性ポリエステル少なくとも 1 種、

B2) ポリイソシアネート少なくとも 1 種、

B3) 少なくとも 1 個のアルコール基および少なくとも 1 個の重合可能なアクリレート基を有する化合物少なくとも 1 種の成分の反応により構成する、請求項 11 から 15 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 17】 ポリエステル B1 は、ドデカン二酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸および 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸から選択されるモノマージカルボン酸少なくとも 1 種と、モノエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選択されるモノマーポリオール少なくとも 1 種とから構成されている、請求項 16 に記載の使用。

【請求項 18】 ポリイソシアネート B2 として、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートまたは 2, 2, 6-トリメチル-1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサ

ン、ノルボルナンジイソシアネートを単独でまたは混合物の形で、またはこれらのジイソシアネートの二次生成物、例えばイソシアヌレート、アロファネートまたはピウレットを使用する、請求項 16 または 17 に記載の使用。

【請求項 19】 成分 B3 としてヒドロキシエチルアクリレートを使用する、請求項 16 から 18 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 20】 助剤および添加剤として、レベリング剤、光安定剤、脱気剤、顔料、充填剤、カップリング剤または他のアクリレート含有および/またはメタクリレート含有化合物を含有している、請求項 11 から 19 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 21】 高い透明度を有する被覆を製造するための、請求項 11 から 20 までのいずれか 1 項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物の使用。

【請求項 22】 低い透明度を有する被覆を製造するための、請求項 11 から 20 までのいずれか 1 項に記載の放射線硬化性粉末塗料組成物の使用。

【請求項 23】 加熱可能なニーダー、特に押出機中で 120~130℃の温度限界を維持することによる、

1. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも 1 種 60~90 質量%と、

B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも 1 種 10~40 質量%とから成る結合剤（但し、A と B から成る混合物の T<sub>g</sub> は、少なくとも 35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する（但し、粉末塗料組成物中の UV-開始剤を除く）放射線硬化性粉末塗料組成物の製法。

【請求項 24】 使用物質として、請求項 2 から 10 までのいずれか 1 項に記載の化合物を使用する、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】 I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも 1 種 60~90 質量%と、

B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも 1 種 10~40 質量%とから成る結合剤（但し、A と B から成る混合物の T<sub>g</sub> は、少なくとも 35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物（但し、粉末塗料組成物中の UV-開始剤を除く）を使用することによる高いまたは低い透明度を有する被覆の製法。

【請求項 26】 出発成分として、請求項 2 から 10 までのいずれか 1 項に記載の化合物を使用する、請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋して光安定性および耐候性の塗膜になる放射線硬化性粉末塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱架橋性粉末塗料は公知であり、かつ塗料加工工業において頻繁に使用されている。

【0003】例えば、DE-PS 2735497 には、卓越した耐候性および耐熱性を有する PUR-粉末塗料が記載されている。DE-PS 2712931 にその製法が記載されている架橋剤は、ε-カプロラクタムでブロックされたイソシアヌレート基を含有するイソホロンジイソシアネートから成る。ウレタン基含有、ピウレット基含有または尿素基

含有のポリイソシアネートは公知であり、そのイソシアネート基も同様にブロックされている。

【0004】この系の欠点は、熱架橋反応の間のブロッキング剤の分離にある。ブロッキング剤は、環境に放出し得るので、生態学的かつ作業の衛生的理由から、排気の浄化および／またはブロッキング剤の回収のために特に事前に対策を講じなくてはならない。さらに、架橋剤は僅かな反応性を有する。170℃を上回る硬化温度が必要である。

【0005】ブロッキング剤の放出および高温での硬化という2つの欠点は、熱によるのではなく、放射線により硬化する粉末塗料により取り除くことができる。このような放射線硬化性粉末塗料は、公知であり、かつ例えば、USP 3,485,732、EP 0407826、EP 0636669、WO 99/14254、USP 3,974,303、USP 5,639,560およびEP 0934359に記載されている。

【0006】EP 0636669およびWO 99/14254には、不飽和ポリエステルおよびビニルエーテルを基礎とする2成分の放射線硬化性粉末塗料が記載されている。それから製造された被覆は、屋外での使用には適切ではない。それというのも、これは著しく黄色みを帯びてしまうからである。

【0007】米国特許第3,974,303号明細書には、分子量1000gあたり0.5～3.5個の重合可能な不飽和基を含有する熱可塑性樹脂が記載されている。しかし、記載されたポリウレタン（例1参照）は、耐候性ではなく、かつポリエステル基の不足および僅かな鎖長に基づき、わずかな柔軟性しか有さない。

【0008】米国特許第5,639,560号明細書には、結合剤としてさらにメタクリレート基を有する特別な結晶性ポリエステルを有する放射線硬化性粉末組成物が記載されている。選択的にこれらの粉末組成物は、副次的な量、有利には10質量%までの量でエチレン性不飽和オリゴマー、特にウレタンアクリレートを含有する。しかし、この特許に記載された放射線硬化性粉末塗料調製物は、本質的に欠点を有する。これらの調製物は、-80℃でのみ粉碎可能であり、かつ一般的にはこれから得られる被覆は外部環境に安定ではないか、または柔軟ではない。120sを下回る極めて少ないベンジュラム硬度（ケーニヒによる）の欠点は、特に重大な意味を有する。

【0009】EP 0934359には、メタクリレート末端基を有する非晶質と結晶性ポリエステルから成る放射線硬化性粉末状混合物が記載されている。これから製造された粉末塗料被覆は、US 5,639,560の結晶性メタクリレートよりも高いガラス転移温度を有する。しかし、これは更に冷却下に粉碎しなくてはならない。さらに、被覆の硬度および付着性は、単に中程度である。

【0010】

【特許文献1】DE-PS 2735497

【特許文献2】DE-PS 2712931

【特許文献3】USP 3,485,732

【特許文献4】EP 0407826

【特許文献5】EP 0636669

【特許文献6】WO 00/14254

【特許文献7】USP 3,974,303

【特許文献8】USP 5,639,560

【特許文献9】EP 0934359

【特許文献10】EP 0636669

【特許文献11】WO 99/14254

【特許文献12】米国特許第3,974,303号明細書

【特許文献13】米国特許第5,639,560号明細書

【特許文献14】EP 0934359

【特許文献15】US 5,639,560

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、35℃で貯蔵安定性であり、かつさらに塗膜を硬化した後、固いと同時に柔軟であり、かつ耐候性の被覆を生じる放射線硬化性粉末塗料組成物を見出すことであった。この被覆は、高度に透明なものから曇ったものまで調節できるべきである。さらに、前記粉末塗料は、冷却剤を僅かに使用するかまたは使用せずに粉碎可能であるべきである。

【0012】

【課題を解決するための手段】意外にも、前記課題は、結合剤として、少なくとも1種の非晶質ウレタンアクリレートおよび少なくとも1種の結晶性ウレタンアクリレートから成る混合物（前記混合物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、少なくとも35℃である）を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物により解決されることが見出された。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の対象は、

I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のT<sub>g</sub>は、少なくとも35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物（但し、粉末塗料組成物中のUV-開始剤を除く）である。

【0014】本発明の他の対象は、

I. A) 少なくとも1種の非晶質ウレタンアクリレート60～90質量%と、B) 少なくとも1種の結晶性ウレタンアクリレート10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のT<sub>g</sub>は、少なくとも35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する組成物（但し、UV-開始剤を除く）の、放射線硬化性粉末塗料組成物を製造するための使用である。

【0015】同様に、本発明の対象は、加熱可能なニーダー、特に押出機中で120～130℃の温度限界を維持することによる、

I. C) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、D) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のT<sub>g</sub>は、少なくとも35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物（但し、粉末塗料組成物中のUV-開始剤を除く）の製法である。

【0016】本発明の対象は、

I. A) 非晶質ウレタンアクリレート少なくとも1種60～90質量%と、

B) 結晶性ウレタンアクリレート少なくとも1種10～40質量%とから成る結合剤（但し、AとBから成る混合物のT<sub>g</sub>は、少なくとも35℃である）および

II. 助剤および添加剤を含有する放射線硬化性粉末塗料組成物（但し、粉末塗料組成物中のUV-開始剤を除く）を使用することによる、高いまたは低い透明度を有する被覆の製法である。

【0017】本発明の範囲内においてウレタンアクリレートは、ヒドロキシル基含有ポリエステルに、ポリイソシアネートおよびアクリレート含有アルコールを反応させることにより、ウレタン基およびアクリレート基を結合させて製造したものである。

【0018】A. 本発明による非晶質ウレタンアクリレートは、35～80℃のT<sub>g</sub>を有するヒドロキシル基含有の非晶質ポリエステル（A1）、ポリイソシアネート（A2）および少なくとも1個のアルコール基と少なくとも1個の重合可能なアクリレート基（A3）を同時に含有する化合物を反応させることにより製造される。これも同様に、アクリレート末端基のようなウレタン基を有する。

【0019】A1. 35～80℃のT<sub>g</sub>を有するヒドロキシル基含有の非晶質ポリエステルは、適切なジカルボン酸とジオールとの重縮合により製造される。縮合は、自体公知の方法で不活性ガス雰囲気中、100～260℃、有利には130～220℃の温度で行われ、溶融物中またはアゼोटロップ法により、例えば、Methodender Organischen Chemie(Houben-Weyl); 第14/2巻、1～5、21～23、40～44ページ、Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1993、またはC. R. Martens, Alkyd Resins, 51～59ページ、Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961に記載されているように得られる。ポリエステルを製造するために有利なカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式の特徴であってよく、かつ場合によりハロゲン原子により置換され、かつ/または不飽和であってもよい。このための例としては次のもの

が挙げられる：コハク酸、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸、グルタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸もしくは-入手可能である限り-それらの無水物またはエステル。特に適切なものは、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸である。

【0020】ポリオールとしては、例えば、モノエチレングリコール、1, 2-および1, 3-プロピレングリコール、1, 4-および2, 3-ブチレングリコール、ジ-β-ヒドロキシエチルブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、3(4), 8(9)-ビス(ヒドロキシメチル)-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,6</sup>]デカン(Dicidol)、ビス-(1, 4-ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、2, 2-ビス-[4-(β-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-プロパン、2-メチルプロパンジオール-1, 3、2-メチル-ペンタンジオール-1, 5、2, 2, 4(2, 4, 4)-トリメチルヘキサジオール-1, 6、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール-1, 2, 6、ブタントリオール-1, 2, 4、トリス-(β-ヒドロキシエチル)-イソシアネート、ペンタエリトリール、マンニットおよびソルビットならびにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、キシリレングリコールおよびヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルを挙げることができる。モノエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジシドール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンが特に有利である。

【0021】このように製造された非晶質ポリエステルは、15～150mg KOH/gのOH価、35～80℃のT<sub>g</sub>および<5mg KOH/gの酸価を有する。非晶質ポリエステルの混合物を使用することもできる。

【0022】A2. 本発明による非晶質ウレタンアクリレートにおいて、ポリイソシアネートとして、脂肪族、(環式)脂肪族または脂環式構造のジイソシアネートが使用される。ポリイソシアネートの代表的な例は、2-メチルペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、特に2, 2, 4-お

よび2, 4, 4-異性体および両方の異性体の工業的混合物、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ノルボルナンジイソシアネートおよび3, 3, 5-トリメチル-1-イソシアネート-3-イソシアネートメチルシクロヘキサン(IPDI)である。同様に、ポリイソシアネート同士がイソシアネート基を介して反応して得られるポリイソシアネート、例えば、3個のイソシアネート基の反応により生じるイソシアヌレートも良好に適切である。ポリイソシアネートは、同様にビウレット基またはアロファネート基を含有する。特にIPDIが適切である。

【0023】A3、少なくとも1個の遊離OH-基および重合可能なアクリレート基を有する重合可能な化合物としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびグリセリンジアクリレートが挙げられる。特にヒドロキシエチルアクリレート(HEA)が適切である。

【0024】OH-含有の非晶質ポリエステル(A1)、ポリイソシアネートA2およびA3から非晶質ウレタンアクリレートAを製造するために、はじめにポリイソシアネートを装入し、触媒としてのDBTLおよび重合阻害剤としてのIONOLCP(シェル社)と混合し、かつ2.5~1.5:1のNCO:OH比でポリエステルを添加する。添加を終了した後に、100~140℃で反応を完了する。この後に、反応生成物に成分A3、例えば、ヒドロキシエチルアクリレートを1.0~1.1:1のNCO:OH基の比で添加し、かつ80~140℃で反応を完了し、その結果、NCO含量は0.1%以下に到達する。ポリイソシアネート、例えば、IPDIを成分A3と前反応させ、かつこのNCO-含有の前生成物をヒドロキシル基含有のポリエステルに添加することができる。

【0025】B、本発明による結晶性ウレタンアクリレートは、ヒドロキシル基含有の結晶性ポリエステル(B1)とポリイソシアネート(B2)および成分A3の反応により製造される。A3として特に適切なのはヒドロキシエチルアクリレート(HEA)である。これも同様にウレタン基、例えばアクリレート末端基を有する。

【0026】B1、ヒドロキシル基含有の結晶性ポリエステルは、A1の非晶質ポリエステルに記載したように、重縮合により製造される。そのために、4~14個の炭素原子を有する直鎖の脂肪酸または脂環式飽和ジカルボン酸80~100モルパーセントおよび他の脂肪酸または脂環式または芳香族ジカルボン酸またはポリカルボン酸0~20モルパーセントから成る酸性成分と、2~15個の炭素原子を有する線状脂肪酸ジオール80~100モルパーセントおよび2~15個の炭素原子を有する他の脂肪酸または脂環式ジオールまたはポリオール0~20%から成るアルコール成分とを反応させる。このように製造されたヒドロキシル基含有の結晶性ポリエ

ステルは、15~150mg KOH/gのOH価、<5mg KOH/gの酸価および40~130℃の融点を有する。

【0027】結晶性ポリエステルを製造するために有利なカルボン酸は、コハク酸、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸およびグルタル酸、もしくは-入手可能である限り-それらの無水物またはエステルである。特に適切なものは、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカン二酸である。

【0028】ポリオールとしては、以下のジオールであるエチレングリコール、プロパンジオール(1, 2)および(1, 3)、2, 2-ジメチルプロパンジオール(1, 3)、ブタンジオール(1, 4)、ペンタンジオール(1, 5)、ヘキサジオール(1, 6)、2-メチルペンタンジオール(1, 5)、2, 2, 4-トリメチルヘキサジオール(1, 6)、2, 4, 4-トリメチルヘキサジオール(1, 6)、ヘプタンジオール(1, 7)、ドデカンジオール(1, 10)、ドデカンジオール(1, 12)、オクタデセン-9, 10-ジオール(1, 12)、オクタデカンジオール(1, 18)、2, 4-ジメチル-2-プロピルヘプタンジオール(1, 3)、ブテンジオール(1, 4)、ブチンジオール(1, 4)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トランス-およびシス-1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリオールであるグリセリン、ヘキサントリオール(1, 2, 6)、1, 1, 1-トリメチロールプロパンおよび1, 1, 1-トリメチロールエタンおよびテトラオールであるペンタエリトリールが適切である。

【0029】B2、本発明による結晶性ウレタンアクリレートを製造するために、ポリイソシアネートとして、脂肪族、(環式)脂肪族または脂環式構造のジイソシアネートが使用される。ポリイソシアネートの代表的な例は、2-メチルペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、特に2, 2, 4-および2, 4, 4-異性体および両方の異性体の工業的混合物、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ノルボルナンジイソシアネートおよび3, 3, 5-トリメチル-1-イソシアネート-3-イソシアネートメチルシクロヘキサン(IPDI)である。同様に、ポリイソシアネート同士がイソシアネート基を介して反応して得られるポリイソシアネート、例えば、3個のイソシアネート基の反応により生じるイソシアヌレートも良好に適切である。ポリイソシアネート

は、同様にビウレット基またはアロファネート基を含有する。特にIPDIが適切である。

【0030】B3. 重合可能な化合物は、成分A3と同じである。

【0031】OH-含有の結晶性ポリエステル(B1)、ポリイソシアネート(B2)およびB3から本発明によるウレタンアクリレートBを製造するために、はじめにポリイソシアネートを装入し、触媒としてのDBTLおよび重合阻害剤としてのIONOL CP(シェル社)と混合し、かつ2.5~1.5:1のNCO:OH比でポリエステルを添加する。添加を終了した後に、70~130℃で反応を完了する。この後に、反応生成物に成分B3、例えば、ヒドロキシエチルアクリレートを1.0~1.1:1のNCO:OH基の比で添加し、かつ70~130℃で反応を完了するため、NCO含量は0.1%以下に到達する。

【0032】非晶質および結晶性ウレタンアクリレートは、非晶質:結晶質の割合が60:40~90:10質量%であるように混合されるため、最終生成物は少なくとも35℃のTgを有する。非晶質および結晶性の出発ポリエステルを混合し、次にポリイソシアネートとアクリレート含有アルコールを有する混合物の形に変換することもできる。

【0033】本発明による粉末塗料組成物を放射線硬化させるために、加速電子ビームが適切である。電子ビームは、粉末塗料組成物から反応性アクリレート基の著しく速い重合を保証する数で遊離基を生じる。5~15Mradの放射線量を使用するのが有利である。

【0034】可視光で照射する際にラジカルに崩壊する開始剤、例えばチオキサントン、ホスフィンオキシド、メタロセン、第三アミノベンゼンまたは第三アミノベンゾフェノンの使用も同様に可能である。

【0035】任意の添加剤は、アクリレート含有またはメタクリレート含有化合物、例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(SR 386, Sartomer)のトリアクリレート、および被覆特性を改質するために0~20質量%の副次的な含分で使用できるカップリング剤である。

【0036】その他の粉末塗料において一般的な添加剤は、レベリング剤、光安定剤および脱気剤である。これらは、0~5質量%で使用することができる。さらに、顔料および充填剤、例えば、二酸化チタンのような金属酸化物、および金属水酸化物、硫酸塩、スルフィド、炭酸塩、ケイ酸塩、タルク、カーボンブラック等を0~30%の質量割合で使用することができる。

【0037】利用可能な粉末塗料組成物を製造するために、使用物質を混合する。使用物質の均質化は、適切なユニット、例えば加熱可能なニーダー中、有利には押出機により行うことができ、その際、120~130℃の上限温度を上回らないようにすべきである。押し出され

た材料は、室温まで冷却された後および噴霧の準備が完了した粉末になるまで適切に破碎した後に、冷却剤を添加せずに粉碎される。適切な基材上への噴霧の準備が完了した粉末の塗布は、公知の方法により、例えば、静電または摩擦静電(tribostatic)粉末噴霧、流動床焼結法または静電焼結法により行うことができる。適切な基材は、例えば未処理または前処理された金属基材、木材、木材原材料、プラスチック、ガラスまたは紙である。

【0038】本発明による粉末塗料組成物から製造される被覆は、高度に透明のものから曇ったものまで調節することができる。

【0039】従って、本発明の対象は、高いまたは低い透明度を有する被覆を製造するための放射線硬化性粉末塗料組成物の使用である。

【0040】本発明を以下の実施例により詳説する：

【0041】

【実施例】1. ヒドロキシル基含有ポリエステルの一般的な製造法

酸成分およびアルコール成分をn-ブチルスズトリオクトエート0.2質量%と混合し、かつ蒸留塔を備えた装置中、窒素の存在下に攪拌しながら190℃まで加熱した。この温度を水分離の過程においてゆっくり230℃まで高めた。理論量の水の量の約98%が留去された後に、生成物を冷却し、かつOH価(mg KOH/gでのOH価)および酸価(mg KOH/gでの酸価)を試験した。

【0042】この方法により以下のポリエステルの製造した：

A1:IPS 100%, MEG 20%およびNPG 80%から成る非晶質ポリエステル、OH価 42 mg KOH/g、Tg 48℃

A2:IPS 100%, MEG 20%およびDCD 80%から成る非晶質ポリエステル、OH価 40 mg KOH/g、Tg 75℃

B1:DDS 100%, MEG 100%から成る結晶性ポリエステル、OH価 31 mg KOH/g、Tg 81℃

B2:BSA 100%, BD-1, 4 100%から成る結晶性ポリエステル、OH価 31 mg KOH/g、Tg 113℃。

【0043】BSA:無水コハク酸、DDS:ドデカン二酸、IPS:イソフタル酸、BD-1, 4:ブタンジオール-1, 4、MEG:モノエチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール、DCD:ジシドール。

【0044】2. 非晶質ウレタンアクリレートA1Uの製造

ポリエステルA1(OH価42)111.2gを溶解し、かつ120℃で強力に攪拌しながらIPDI 23.7g、IONOL CP 0.3gおよびDBTL

13

0.3gから成る混合物に少しずつ加えた。30分間反応した後に、ヒドロエチルアクリレート14.9gを付加的に滴加した。さらに30分間攪拌した後に、NCO含量は0.1%を下回り、かつ熱い反応混合物をフラスコからシート上に注いだ。反応物が凝固し、かつ冷却したら直ぐに、これを機械的に破碎し、かつ粉碎した。この生成物のTgは41℃であった。

【0045】3. 非晶質ウレタンアクリレートA2Uの製造

ポリエステルA2(OH価40)37.7gを溶融し、かつ140℃で強力に攪拌しながらIPDI 7.5g、IONOL CP 0.1gおよびDBTL 0.1gから成る混合物に少量ずつ加えた。30分間反応させた後、ヒドロキシエチルアクリレート4.7gを付加的に滴加した。さらに30分間攪拌した後、NCO含量は0.1%を下回り、かつ熱い反応混合物をフラスコからシート上に注いだ。反応物が凝固し、かつ冷却したら直ぐに、これを機械的に破碎し、かつ粉碎した。この生成物のTgは62℃であった。

【0046】4. 結晶性ウレタンアクリレートB1Uの製造

ポリエステルB1(OH価31)103.8gを溶融し、かつ90℃で強力に攪拌しながらIPDI 16.1g、IONOL CP 0.1gおよびDBTL 0.1gから成る混合物に少しずつ加えた。30分間反応した後に、ヒドロエチルアクリレート10.1gを付加的に滴加した。さらに30分間攪拌した後に、NCO含量は0.1%を下回り、かつ熱い反応混合物をフラスコからシート上に注いだ。反応物が凝固し、かつ冷却したら直ぐに、これを機械的に破碎し、かつ粉碎した。この生成物のTgは80℃であった。

【0047】5. 結晶性ウレタンアクリレートB2Uの製造

ポリエステルB2(OH価31)103.8gを溶融し、かつ90℃で強力に攪拌しながらIPDI 16.\*

14

\*1g、IONOL CP 0.1gおよびDBTL

0.1gから成る混合物に少しずつ加えた。30分間反応した後に、ヒドロエチルアクリレート10.1gを付加的に滴加した。さらに30分間攪拌した後に、NCO含量は0.1%を下回り、かつ熱い反応混合物をフラスコからシート上に注いだ。反応物が凝固し、かつ冷却したら直ぐに、これを機械的に破碎し、かつ粉碎した。この生成物のTgは109℃であった。

【0048】6. 本発明によるポリマーおよび粉末塗料組成物の製造および比較試験

3種の成分A1U、A2UまたはBUを相応する質量比で混合し、かつこの混合物の100部を、BYK 361(レベリング剤、BYK Chemie)0.5部、ベンゾイン(脱気剤、Aldrich)0.5部およびEBECRYL 170(カップリング剤、UCB)1部と混合した。破碎した使用物質を混和機中で完全に混和し、引き続き押出機中で最大130℃まで均質化した。冷却後、押出物を砕き、かつ比較試験の場合には冷却剤を添加し、本発明による例の場合には冷却剤(液体窒素またはドライアイス)を添加せずにピン型ミルを用いて、<100μmの粒度に粉碎した。このように製造された粉末を静電粉末噴霧ユニットを用いて、脱脂、場合により前処理された通常のスチール板に60KVで塗布した。次に、IR照射下に溶融し、かつ電子ビーム(15Mrad)により硬化させた。

【0049】比較例Zのために以下の調製物を使用した:

UVECOAT 2100(UCB) 300g  
UVECOAT 9010(UCB) 86g  
IRGACURE 184(CIBA) 8g  
RESIFLOW PV 5(Worlee) 4g  
WORLEE Add 900(Worlee) 2g  
試験値は、表1にまとめられている:

【0050】

【表1】

表1

実験	A1U	A2U	B1U	B2U	Tgの合計 [°C]	K'なしの 粉碎性	HK <sup>2</sup> [秒]	ET <sup>3</sup> [mm]	KS <sup>4</sup> [in*lb]	LS <sup>5</sup>	曇り <sup>6</sup> [%]
1	56	24	20	-	43	あり	176	>10	80	>7d	82
2	56	24	-	20	45	あり	194	>10	>80	>7d	12
比較X			100	100	-80	なし	70	>10	>80	<1d	-
比較Y	80		20	20	32	なし	135	10	>80	1d	-
比較Z						なし	88	6.4	50		-

【0051】

50 1: 冷却剤を使用しない場合の粉碎性



2：ケーニッヒによる硬度（DIN 53157）  
 3：エリクセン深度（DIN 53156）  
 4：直接的なボール衝撃試験（DIN EN ISO 6272）  
 5：35℃での貯蔵安定性（粉末の耐ブロッキング性の試験）  
 6：波長500nmでの透明度  
 本発明による実験1と2は、冷却剤を添加せずに粉碎可\*

\*能であり、さらに被覆において高い硬度、柔軟性および貯蔵安定性を同時に示す。本発明によらない全ての比較例（比較例X、YおよびZ）は、これらの点に少なくとも1個の欠点を有した。さらに、本発明による粉末塗料組成物1および2により、極めて種々の光透過率を有する被覆を製造することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

タームコード' (参考)

C 0 9 D 5/03

C 0 9 D 5/03

175/06

175/06

(72)発明者 エマヌイル シュビロー  
 ドイツ連邦共和国 マール バストラーツ  
 ヴェーク 19

F ターム(参考) 4J027 AG03 AG09 AG13 AG14 AG15  
 AG24 AJ08 CA31 CA34 CA36  
 CC06 CD08  
 4J034 BA08 CA02 DA01 DB01 DB03  
 DB04 DB07 DF15 DF16 DF20  
 DF21 DF22 FA01 FA02 FB01  
 FC01 FD01 HA01 HA07 HA11  
 HA13 HC03 HC22 HC34 HC35  
 HC46 HC52 HC53 HC61 HC64  
 HC67 HC71 HC73 RA07  
 4J038 DG111 DG211 DG271 DG281  
 DG291 MA02 PA02 PA17